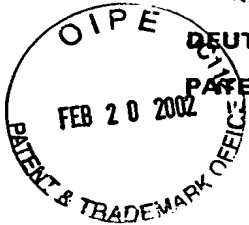




19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT



12 Off nlegungsschrift  
10 DE 41 32 971 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 01 J 20/20  
B 01 J 20/30  
C 04 B 35/52  
C 04 B 35/64  
C 01 B 31/00  
C 01 B 21/04

21 Aktenzeichen: P 41 32 971.6  
22 Anmeldetag: 4. 10. 91  
43 Offenlegungstag: 8. 4. 93

US EG 5 498 589

DE 41 32 971 A 1

71 Anmelder:  
Bergwerksverband GmbH, 4300 Essen, DE

72 Erfinder:  
Schröter, Hans-Jürgen Dr., 4330 Mülheim, DE;  
Heimbach, Heinrich, Dipl.-Ing., 4100 Duisburg, DE;  
Henning, Klaus-Dirk, Dipl.-Ing.; Knoblauch, Karl,  
Prof., 4300 Essen, DE; Schulte-Schulze Berndt,  
Alfons, Dr., 4444 Bad Bentheim, DE; Tarnow,  
Ferdinand, Dipl.-Ing., 4100 Duisburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben

57 Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben für die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, bei dem feingemahlene Steinkohle in einer Wirbelschicht mit Luft oxidiert, die Kohle nach Zugabe von Steinkohlenteerpech als Bindemittel und Wasser geformt und bei Temperaturen bis 900°C geschwelt, anschließend bei Temperaturen von 800-900°C mit Wasserdampf aktiviert und das schwachaktivierte Vorprodukt bei 750-850°C mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt wird, wobei die Steinkohle bis zu einer Körnung von 95% < 20 µm gemahlen, die Schwelung in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 500 bis 850°C und mit einer Verweilzeit von 55 bis 65 min durchgeführt wird, um ein Schüttgewicht von 530-560 g/l zu erzielen und das Schwelprodukt mit Wasserdampf bei 850 bis 900°C 165 bis 195 min lang aktiviert wird, bis durch die Wasserdampfvergasung und Sinterung ein Schüttgewicht zwischen 590 und 650 g/l erreicht wird.

RECEIVED  
MAR 05 2002  
TC 1700

DE 41 32 971 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Es ist aus der DE-PS 36 18 426 und der darin im Stand der Technik zitierten DE-PS 21 19 829 bekannt, Kohlenstoffmolekularsieve für die Trennung kleinmolekularer Gase, insbesondere  $O_2$  und  $N_2$  dadurch herzustellen, daß feingemahlene Kohle in einer Wirbelschicht mit Luft oxidiert, die Kohle nach Zugabe von Steinkohlenteerpech als Bindemittel und Wasser geformt und bei Temperaturen bis  $900^\circ C$  geschwelt, anschließend bei Temperaturen von  $800-900^\circ C$  mit Wasserdampf aktiviert und das schwachaktivierte Vorprodukt bei  $750-850^\circ C$  mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt wird.

Die so hergestellten Kohlenstoffmolekularsieve werden in Druckwechsel-Verfahren zur Stickstoffgewinnung aus Luft eingesetzt. Die Betriebskosten von Druckwechsel-Verfahren bestehen überwiegend aus Kompressionskosten für die zu komprimierende Luft. Der sogenannte spezifische Luftbedarf, d. h. das Verhältnis der eingesetzten Luftmenge zur erzeugten Stickstoffmenge ( $m^3$  Luft/ $m^3$  Stickstoff) sollte möglichst gering sein. Dieser spezifische Luftbedarf ist unmittelbar mit der Sauerstoffaufnahmefähigkeit des Kohlenstoffmolekularsiebes verknüpft, die sich aus dem Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff in dem Kohlenstoffmolekularsieb ergibt.

Zur Charakterisierung von Kohlenstoffmolekularsieben wurden bisher Labormeßmethoden angewendet, die sich die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der zu trennenden Gase zu eigen machen.

In der DE-PS 36 18 426 und der DE-PS 21 19 829 wird ein Qualitätstest offenbart, bei dem ein bestimmtes Kohlenstoffmolekularsieb-Volumen, z. B. 200 ml, das zuvor evakuiert worden ist, jeweils, z. B. 1 Minute, mit Luft durchströmt und anschließend 1 Minute evakuiert wird. Anschließend mißt man die aufgenommene Gasmenge und stellt die mittlere und die maximale Sauerstoffkonzentration im evakuierten Gas fest (CMS-"Qualitätstest").

Die Qualität eines Kohlenstoffmolekularsiebes kann aber am besten durch praxisbezogene Druckwechseltests in einer Druckwechselanlage nachgewiesen werden. Dabei kommt es darauf an, daß die Luftmenge, die zur Gewinnung von  $1 m^3$  Stickstoff benötigt wird, möglichst niedrig ist. Gleichzeitig ist man bestrebt, die pro  $m^3$  CMS-Volumen erzeugte Stickstoffmenge möglichst hoch zu halten, um das Volumen der Adsorber möglichst klein bemessen zu können. Demzufolge sind das Luft/Stickstoff-Verhältnis  $L/N$  ( $m^3$  (i.N.) Luft/ $m^3$  (i.N.)  $N_2$ ) sowie die Stickstoffproduktionsrate ( $m^3$  (i.N.)  $N_2$  /  $m^3$  CMS  $\times$  h) die entscheidenden Qualitätsmerkmale für ein Kohlenstoffmolekularsieb zur Stickstoffgewinnung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Kohlenstoffmolekularsieb herzustellen, mit dem im Druckwechselprozeß besonders niedrige Luft/Stickstoff-Verhältnisse und besonders hohe spezifische Stickstoffausbeuten erzielt werden.

Durch Versuche wurde gefunden, daß Kohlenstoffmolekularsieve mit diesen Eigenschaften sich dadurch herstellen lassen, daß:

- a) die Steinkohle bis zu einer Körnung von  $95\% < 20 \mu m$  gemahlen
- b) die Schwelung in einem Drehrohrföfen bei Temperaturen von  $500$  bis  $850^\circ C$  und mit einer Verweilzeit von  $55$  bis  $65$  min durchgeführt wird, um ein Schüttgewicht von  $530-560$  g/l zu erzielen und
- c) das Schwelprodukt mit Wasserdampf bei  $850$  bis  $900^\circ C$   $165$  bis  $195$  min lang aktiviert wird, bis durch die Wasserdampfvergasung und Sinterung ein Schüttgewicht zwischen  $590$  und  $650$  g/l erreicht wird.

Es hat sich herausgestellt, daß sich der niedrige Luftbedarf und die hohen Stickstofferzeugungsraten erzielen lassen, wenn bei der Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben eine Kohle, die bis zu einer Körnung von  $95\% < 20 \mu m$  aufgemahlen wird, eingesetzt wird.

Außerdem ist die Einhaltung der Schüttgewichte bei der Schwelung und Aktivierung für die Qualität des Kohlenstoffmolekularsiebes sehr wichtig. Dabei wird die Verweilzeit des Schwelprodukts in dem Drehrohrföfen so eingestellt, daß das aktivierte Produkt ein Schüttgewicht zwischen  $590$  und  $650$  g/l erreicht und in einem Qualitätstest das fünf- bis sechsfache Volumen an Luft aufnimmt und bei der Desorption dieser Luft sich ein maximaler Sauerstoffgehalt von  $23$  Vol.-% im desorbierten Gas einstellt. D. h. das aktivierte Produkt hat einen geringen Trenneffekt für Sauerstoff und Stickstoff (Sauerstoffkonzentration in der Luft  $21$  Vol.-%). Wie bei den Beispielen belegt, darf dieser Trenneffekt in dem Qualitätstest zu einem maximalen Sauerstoffgehalt von höchstens  $23$  Vol.-% im desorbierten Gas führen.

Durch diese speziellen Vorbehandlungsschritte stellt sich eine Ausgangsporenstruktur ein, die besonders günstig für die Behandlung mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen ist, die im Kohlenstoffgerüst der Koke unter Verengung schon vorhandener Poren reagieren.

Eine Aufmahlung von Steinkohlen bis auf eine Körnung von  $95\% < 20 \mu m$  ist sehr aufwendig. Für eine derartige Aufmahlung werden in erster Linie Schwingmühlen und Strahlmühlen eingesetzt. Das gemahlene Produkt muß anschließend mit Hilfe der Windsichtung aufgetrennt werden.

Gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als feingemahlene Steinkohle der Filterstaub aus einer Aktivkohlenproduktionsanlage eingesetzt.

Für die Herstellung von Aktivkohlen wird ebenfalls gemahlene Steinkohle eingesetzt, die in einer Wirbelschicht mit Luft oxidiert wird. Bei dem Betrieb der Wirbelschicht wird der feinste Staubanteil aus dem Wirbelbett ausgelesen und in Filtereinrichtungen (Tuchfilter) abgeschieden. Dieser Filterstaub weist eine Körnung von  $95\% < 20 \mu m$  auf und eignet sich somit als Einsatzprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die Qualität der hergestellten Kohlenstoffmolekularsieve wurde in einer standardisierten Druckwechselanlage gemessen ("Druckwechseltest"). Damit werden die Stickstoff-Produktionsrate ( $m^3$  (i. N.)  $N_2$  /  $m^3$  CMS  $\times$  h) und das Luft/Stickstoff-Verhältnis ( $m^3$  (i. N.) Luft /  $m^3$  (i. N.)  $N_2$ ) ermittelt.

## Bedingungen der Druckwechselanlage

|   |             |    |
|---|-------------|----|
| Adsorbervolumen:                                      | 2 x 4 ltr.  | 0  |
| Adsorptionsdruck:                                     | 8 bar       |    |
| Desorptionsdruck:                                     | 1 bar       | 5  |
| Zykluszeit:   | 2 x 60 sec. |    |
| Druckausgleich zwischen den beiden Adsorbern:         | 1 sec.      |    |
| N <sub>2</sub> -Rückflutung beim Druckaufbau mit Luft |             |    |
| Versuchstemperatur:                                   | 20°C        | 10 |

## Beispiel 1

Es wird einmal Steinkohle auf eine Korngröße 100% < 80 µm (Charge 1A) und einmal auf eine Korngröße 95% < 20 µm (Charge 1B) aufgemahlen und beide Produkte werden in einer Wirbelschicht mit Luft oxidiert. Die oxidierte Kohle wird anschließend mit Pech und Wasser gemischt und in einem Extruder zu 2,5 mm Formlingen extrudiert. Anschließend werden beide Produkte in gleicher Weise in einem Drehrohrofen bis zu einer Schwelendtemperatur von 880°C behandelt und danach mit Wasserdampf aktiviert. Bei der Charge 1B wurde die Verweilzeit in dem Drehrohrofen gegenüber der Charge 1A verlängert. Die Aktivates wiesen folgende Eigenschaften auf:

|                            | Charge 1A   | Charge 1B   |    |
|----------------------------|-------------|-------------|----|
| Schüttdichte               | 668 g/l     | 626 g/l     | 25 |
| max. O <sub>2</sub> -Konz. | 22,5 Vol.-% | 22,3 Vol.-% |    |

Die Aktivates wurden anschließend mit Benzol behandelt und danach in der Druckwechselanlage getestet. Das Ergebnis dieses Druckwechseltests ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

| PSA-Testergebnisse<br>bei verschiedenen<br>N <sub>2</sub> -Reinheiten    | Charge 1A<br>(herkömmlich) |     |                   | Charge 1B<br>(erfindungsgemäß) |      |                   |    |
|--|----------------------------|-----|-------------------|--------------------------------|------|-------------------|----|
|  | 0,1                        | 0,5 | 1% O <sub>2</sub> | 0,1                            | 0,5  | 1% O <sub>2</sub> |    |
| N <sub>2</sub> -Ausbeute N<br>(Nm <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> CMS x h)  | 55                         | 100 | 130               | 78                             | 117  | 133               | 35 |
| Luftbedarf L/N<br>(Nm <sup>3</sup> Luft/Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> ) | 5,1                        | 3,2 | 2,8               | 3,6                            | 2,75 | 2,50              | 40 |

Man ersieht aus der Tabelle, daß das aus feiner aufgemahlener Steinkohle hergestellte Kohlenstoffmolekularsieb (Charge 1B) sowohl deutlich mehr Stickstoff erzeugt als auch einen wesentlich geringeren Luftbedarf und damit niedrigeren Energiebedarf aufweist als das herkömmlich hergestellte Produkt (Charge 1A).

## Beispiel 2

Ein Schwelprodukt, das wie in Beispiel 1, Charge 1B, hergestellt wurde, wird auf unterschiedliche Art und Weise mit Wasserdampf in einem Drehrohrofen aktiviert. Die Temperatur im Drehrohrofen lag in beiden Fällen im Mittel bei 890° C. Durch unterschiedliche Zudosierung des Schwelproduktes wurden unterschiedliche Verweilzeiten im Drehrohrofen erreicht, so daß sich zwei unterschiedliche Aktivates gemäß Qualitätstest ergaben:

Beide Aktivates nehmen in dem Qualitätstest zwar das 5,5fache ihres Volumens an Luft auf. Bei der Desorption wird jedoch bei dem Aktivat 2A eine maximale Sauerstoffkonzentration von 24,2 Vol.-% im Desorptionsgas gemessen, während bei der Aktivat 2B diese Konzentration nur 22,1 Vol.-% beträgt. Nach anschließender Behandlung mit Benzol ergeben sich Kohlenstoffmolekularsiebe, die in der Druckwechselapparatur folgende Testergebnisse zeigen:

| PSA-Testergebnisse<br>bei 0,1% O <sub>2</sub>  | CMS aus<br>Aktivat 2A | CMS aus<br>Aktivat 2B<br>(Erfindungsgemäß) |
|--|-----------------------|--|
| N <sub>2</sub> -Ausbeute N<br>(Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> CMS · h) | 52,1                  | 59,0                                       |
| Luftbedarf<br>(Nm <sup>3</sup> Luft/Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> )                   | 4,65                  | 4,26                                       |

Man sieht aus diesem Beispiel, daß sich bei erfindungsgemäßer Führung der Aktivierung ein verbessertes Kohlenstoff-Molekularsieb ergibt.

#### Beispiel 3

Aus den Oxidationsöfen (Wirbelschicht) einer Aktivkohlenproduktionsanlage wurde der Filterstaub, der eine Körnung 95% < 20 µm aufweist, entnommen und erfindungsgemäß zu Kohlenstoffmolekularsieben weiterverarbeitet. Es ergeben sich im Druckwechseltest folgende Werte:

| PSA-Testergebnisse       | Filterstaub-CMS     |                     |
|--------------------------|---------------------|---------------------|
|                          | 0,1% O <sub>2</sub> | 0,5% O <sub>2</sub> |
| N <sub>2</sub> -Ausbeute | 78,6                | 105                 |
| Luftbedarf               | 3,6                 | 2,8                 |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das aus Filterstaub hergestellte Kohlenstoffmolekularsieb ähnliche Werte aufweist, wie das aus erfindungsgemäß aufgemahlener Steinkohle hergestellte Kohlenstoffmolekularsieb (Beispiel 1, Charge 1B). Es zeigt somit deutlich bessere Werte als ein Kohlenstoffmolekularsieb, das aus Steinkohle mit einer Körnung 100% < 80 µm hergestellt wurde (Beispiel 1, Charge 1A).

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben für die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, bei dem feingemahlene Steinkohle in einer Wirbelschicht mit Luft oxidiert, die Kohle nach Zugabe von Steinkohlenteerpech als Bindemittel und Wasser geformt und bei Temperaturen bis 900°C geschwelt, anschließend bei Temperaturen von 800–900°C mit Wasserdampf aktiviert und das schwachaktivierte Vorprodukt bei 750–850°C mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
  - die Steinkohle bis zu einer Körnung von 95% < 20 µm gemahlen,
  - die Schwelung in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 500 bis 850°C und mit einer Verweilzeit von 55 bis 65 min durchgeführt wird, um ein Schüttgewicht von 530–560 g/l zu erzielen und
  - das Schwelprodukt mit Wasserdampf bei 850 bis 900°C 165 bis 195 min lang aktiviert wird, bis durch die Wasserdampfvergasung und Sinterung ein Schüttgewicht zwischen 590 und 650 g/l erreicht wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von feingemahlener Steinkohle Filterstaub einer Aktivkohlenproduktionsanlage mit einer Körnung von 95% < 20 µm eingesetzt wird.